

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-294442

(43)Date of publication of application : 23.10.2001

(51)Int.CI. C03C 3/095
 C03C 21/00
 H01J 9/24
 H01J 29/86

(21)Application number : 2000-247443

(71)Applicant : SONY CORP
 HOYA CORP

(22)Date of filing : 17.08.2000

(72)Inventor : MITOKU MASATAKA
 KURAMOTO FUMIO
 OKADA MASAMICHI
 HACHITANI YOICHI
 WATANABE ITARU

(30)Priority

Priority number : 2000033748 Priority date : 10.02.2000 Priority country : JP

(54) GLASS PANEL FOR CATHODE-RAY TUBE, CATHODE-RAY TUBE USING THE SAME AND
 MANUFACTURING METHOD OF CATHODE-RAY TUBE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To make the whole of a cathode-ray tube CRT lightweight without deteriorating pressure withstand strength of a glass panel and the characteristic suitable for the CRT of a glass panel.

SOLUTION: This glass panel for the CRT is obtained by chemically strengthening the glass containing 57–64 wt.% SiO₂ 0.1–4 wt.% Al₂O₃ 5–10 wt.% Na₂O, 5–10 wt.% K₂O, 7–13 wt.% SrO, 7–11 wt.% BaO, 0.1–2 wt.% TiO₂ 0.1–4 wt.% ZrO₂ and 0.01–1 wt.% CeO₂.

wt%	2001	2002	2003	2004	2005	2006
SiO ₂	60.0	62.1	61.0	60.5	61.0	57.0
Al ₂ O ₃	2.0	2.1	0.8	2.5	1.0	1.0
Li ₂ O	0.0	0.0	0.0	0.0	4.8	0.0
Na ₂ O	7.5	8.0	7.0	2.0	1.5	1.5
K ₂ O	7.0	7.5	8.5	1.0	1.0	1.0
MgO	0.8	1.0	0.2	0.5	0.0	1.0
CaO	2.0	3.0	0.4	0.7	0.0	2.0
SiO	8.0	8.5	70.4	8.3	8.0	6.8
B ₂ O	8.5	7.0	8.3	8.3	8.0	10.1
ZrO ₂	0.4	1.4	0.1	0.9	0.0	0.0
TiO ₂	0.4	0.5	0.5	0.3	0.0	1.5
ZrO ₂	2.3	1.1	2.0	1.5	3.5	9.0
CaO	0.4	0.3	0.2	0.3	0.0	1.6
SiO ₂	0.5	0.4	0.5	1.2	1.2	1.2
合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Na ₂ O/Al ₂ O ₃ 摩比(%)	62.5	62.4	45.4	53.8	51.6	15.6
イオン交換温度(℃)	460	460	460	470	460	460
イオン交換時間(s)	20	10	15	12	4	1
アルカリ不溶率(%)	80	70	80	70	35	20
ホウ酸強度(%)	200	250	250	270	500	100
Al ₂ O ₃ 溶出率(%)	22	18	22	23	21	72
XRD強度(%)	25	75	25	25	11	22
HOSE強度(%)	25	160	42	122	30	106
引張強度(MPa)	<1	<1	<1	<1	>70	5

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.08.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted to registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-294442

(P2001-294442A)

(43)公開日 平成13年10月23日 (2001.10.23)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマート(参考)
C 0 3 C 3/095		C 0 3 C 3/095	4 G 0 5 9
21/00	1 0 1	21/00	1 0 1 4 G 0 6 2
H 0 1 J 9/24		H 0 1 J 9/24	A 5 C 0 1 2
29/86		29/86	Z 5 C 0 3 2

審査請求 有 請求項の数12 OL (全9頁)

(21)出願番号	特願2000-247443(P2000-247443)	(71)出願人 000002185 ソニー株式会社 東京都品川区北品川6丁目7番35号
(22)出願日	平成12年8月17日(2000.8.17)	(71)出願人 000113263 ホーヤ株式会社 東京都新宿区中落合2丁目7番5号
(31)優先権主張番号	特願2000-33748(P2000-33748)	(72)発明者 三徳 正孝 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ 一株式会社内
(32)優先日	平成12年2月10日(2000.2.10)	(74)代理人 100086298 弁理士 船橋 國則
(33)優先権主張国	日本 (JP)	

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 陰極線管用ガラスパネルおよびこれを用いた陰極線管ならびに陰極線管の製造方法

(57)【要約】

【課題】 パネルの耐圧性、CRT用に適した特性を損なうことなくCRT全体の軽量化を図ること。

【解決手段】 本発明は、重量%で、5.7%~6.4%のSiO₂、0.1%~4%のAl₂O₃、5%~10%のNa₂O、5%~10%のK₂O、7%~13%のSrO、7%~11%のBaO、0.1%~2%のTiO₂、0.1%~4%のZrO₂、0.01%~1%のCeO₂、を含有するガラスを化学強化して得られた陰極線管用ガラスパネルである。

wt%	試験1	試験2	試験3	試験4	試験1	試験2
SiO ₂	60.0	62.0	61.0	60.5	65.0	57.8
Al ₂ O ₃	2.0	2.0	0.6	2.5	15.0	1.0
Li ₂ O	0.0	0.0	0.0	0.0	6.0	0.0
Na ₂ O	7.5	8.0	7.0	8.0	8.3	11.5
K ₂ O	7.0	7.5	8.5	7.0	0.0	3.0
MgO	0.8	0.0	0.3	0.5	0.0	1.0
CaO	2.0	0.0	0.4	0.7	0.0	2.0
SrO	8.8	9.5	10.0	9.0	0.0	6.5
B ₂ O ₃	8.5	7.8	9.0	9.5	0.0	10.0
ZrO ₂	0.0	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0
TiO ₂	0.4	0.5	0.5	0.3	0.0	0.5
ZrO ₂	2.3	1.0	2.0	1.5	5.5	6.0
CeO ₂	0.4	0.3	0.2	0.3	0.0	0.5
SiO ₂	0.3	0.4	0.5	0.2	0.2	0.2
合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Na ₂ O/7種ガラス化物合量	52%	52%	45%	53%	58%	79%
イオン交換温度 (°C)	450	480	460	470	400	460
イオン交換時間 (時間)	20	10	16	12	4	1
応力歪み層深さ (μm)	80	70	80	70	200	20
未加熱曲げ強度 (MPa)	300	250	280	270	500	130
#150加熱曲げ強度 (MPa)	220	160	220	200	310	70
X線吸収係数 (cm ⁻¹)	28	28	29	28	13	28
熱膨脹係数 (x10 ⁻⁵ /°C)	98	100	99	102	90	103
耐ガラス性 (%)	<1	<1	<1	<1	>20	3

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量%で、

5.7%～6.4%のSiO₂、0.1%～4%のAl₂O₃、5%～10%のNa₂O、5%～10%のK₂O、

7%～13%のSrO、

7%～11%のBaO、

0.1%～2%のTiO₂、0.1%～4%のZrO₂、0.01%～1%のCeO₂、

を含有するガラスを化学強化して得られたことを特徴とする陰極線管用ガラスパネル。

【請求項2】 前記化学強化はイオン交換により前記ガラスの表面に応力歪み層を形成するものであることを特徴とする請求項1記載の陰極線管用ガラスパネル。

【請求項3】 前記応力歪み層の深さは、表面から50μmを超えることを特徴とする請求項2記載の陰極線管用ガラスパネル。

【請求項4】 前記Na₂Oと前記K₂Oとの含有割合を重量比で、0.65>Na₂O/(Na₂O+K₂O)とすることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の陰極線管用ガラスパネル。【請求項5】 請求項1～4のいずれか一項に記載の陰極線管用ガラスパネルを構成する成分の他、MgO、CaO、ZnO、Sb₂O₃、NiO、Co₂O₃よりなる群より選ばれた少なくとも1つの酸化物を含有することを特徴とする陰極線管用ガラスパネル。

【請求項6】 曲げ強度として200MPa以上を有することを特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記載の陰極線管用ガラスパネル。

【請求項7】 #150サンドペーパーによる加傷の曲げ強度で100MPa以上を有することを特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記載の陰極線管用ガラスパネル。

【請求項8】 30℃～300℃における熱膨張係数が9.5～10.5×10⁻⁷/℃であることを特徴とする請求項1～7のいずれか一項に記載の陰極線管用ガラスパネル。

【請求項9】 請求項1～8のいずれか一項に記載の陰極線管用ガラスパネルを用いたことを特徴とする陰極線管。

【請求項10】 陰極線管用ガラスパネルを構成する工程と、

前記陰極線管用ガラスパネルに内部部材取り付け用の治具を取り付けた後、前記陰極線管用ガラスパネルの化学強化を施す工程とを備えることを特徴とする陰極線管の製造方法。

【請求項11】 前記陰極線管用ガラスパネルは、重量%で、

5.7%～6.4%のSiO₂、0.1%～4%のAl₂O₃、5%～10%のNa₂O、5%～10%のK₂O、

7%～13%のSrO、

7%～11%のBaO、

0.1%～2%のTiO₂、0.1%～4%のZrO₂、0.01%～1%のCeO₂、

10 を含有するガラスを化学強化して得られたものであることを特徴とする請求項10記載の陰極線管の製造方法。

【請求項12】 前記陰極線管用ガラスパネルの化学強化としてイオン交換を行うことを特徴とする請求項10記載の陰極線管の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子ビームが照射される陰極線管用ガラスパネルおよびこれを用いた陰極線管ならびに陰極線管の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、テレビモニターの大画面化が進み、それに伴い陰極線管（以下、単に「CRT」と言う。）の重量増加が顕著になってきている。この重量が増大する最大の原因是ガラスの重量である。CRTセットのうち、ガラス部材が重量全体の約6割を占める。CRT用ガラス部材は大きく分けて、画面を映写するパネルと、背面のファンネル、電子銃部分のネックの3つの部分から構成されている。そのガラス重量の中で大部分を占めるのがパネル部分である。

【0003】例えば、36インチのCRTパネルの厚さは20mm以上、重量は40kg程度であり、テレビセットは70kg程度になる。このため、特に日本の住宅環境では大画面テレビセットの設置が困難であるばかりでなく、このような重たいCRTを移送するための配達運搬にも大きなエネルギーとコストが必要となる。

【0004】従来のCRT用ガラスとしては、PbOやSrO、BaOを多く含有したガラスが用いられている。例えば、特公昭59-27729号公報には、BaO、SrO、ZrO₂を含有するCRT用フェースプレートが開示されている。

【0005】しかし、この種のガラスは、実際に曲げ強度を測ると50MPa程度であり、CRTセットとして大気圧に耐えうる強度を確保するためにはガラスを厚くせざるを得ず、大画面の要求に対応するために大変な重量増を強いられることになる。しかも、ガラス表面に傷が付いた場合には曲げ強度が著しく低下し、実質的に25MPa～30MPa程度の強度になってしまう。

【0006】さらに近年、パネル部分を平面ガラスで作製した平面CRTが市販されている。内部が真空状態のCRTに平面ガラスを用いるには、大気圧を平面で耐え

るために十分なガラスの強度が必要であり、空冷強化などによって作製された強化ガラス（以下、単に「物理強化ガラス」と言う。）を用いる方法が実用化されている。

【0007】しかし、物理強化は、どちらかというと厚いガラスに適している。すなわち、薄いガラスでは高強度を得るのが困難である。そのため、物理強化ガラスを用いたCRTはパネル部分のガラス厚が厚く、そのため実質的な重量軽減効果が少ない。

【0008】また、ブラウン管の製造工程ではフリットシールのため400°C～450°Cに加熱する処理が必要となる。この際、物理強化ガラスでは応力歪みが緩和されやすく、強度の低下を招きやすい。そのため実質的には100MPa程度の強度のものが多く、軽量化は困難である。

【0009】一方、電子線照射によるパネルガラスの着色（ブラウンニング）防止を目的として、イオン交換ガラスをパネルガラスに用いることも試みられている。例えば、特開昭50-105705号公報には、電子線が照射されるガラスの被照射表面層に存在するリチウムあるいはナトリウムをカリウム、ルビジウム、セシウムあるいは水素のうち少なくとも一種をもってイオン交換することを特徴とする電子線被照射ガラスの製造方法が開示されている。

【0010】また、特公平7-108797号公報には、ソーダライムシリカガラス製パネルの少なくとも電子線が照射される表面のナトリウムイオンをカリウムイオンとリチウムイオンとに置換したガラスパネルが開示されている。

【0011】さらに、特公平7-42140号公報では、Na₂Oをアルカリ酸化物合計量の6.5%以上含有するガラスを用い、そのガラスのナトリウムイオンとカリウムイオンとをイオン交換して得る化学強化CRT用ガラスが開示されている。

【0012】また、CRT用ガラスパネルとして、表面に化学強化を施す技術としては、特開平1-319232号公報、特許第2904067号で開示されている。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特開昭50-105705号公報、特公平7-108797号公報および特公平7-42140号公報で開示される技術においては、いずれもブラウンニング対策が目的であり、加傷強度や曲げ強度について向上を図ることはできない。

【0014】しかも、特公平7-42140号公報で開示される技術では、Na₂Oをアルカリ酸化物合計量の6.5%以上含有しているため、熱膨張係数が大きく、耐失透性や化学的耐久性に問題がある。

【0015】また、化学強化ガラスで強度を向上させる観点から特許第2837005号で開示される技術で

は、圧縮応力層の深さが200μm～260μmと深く、抗折強度が82～98kgf/mm²と高いことから、深いクラックに対しても十分な強度を得ることができる。

【0016】ところが、ガラスの強度は向上できるものの、CRT用ガラスパネルに必要な特性、例えばブラウンニング対策については考えられておらず、このままでCRT用として適用することはできない。

【0017】さらに、特開平1-319232号公報や特許第2904067号で開示されるような、CRT用ガラスパネルの表面に化学強化を施す技術においては、イオン交換によって形成される応力歪み層が表面から50μm以下であることから、ガラス表面に大きな傷を受けると応力歪み層の大部分に達したり、貫通してしまうことになる。これではCRT用ガラスパネルとして十分な加傷強度を得ることができず、特に大型でフラットなCRT用として薄型軽量化を実現する上で大きな問題となる。

【0018】
【課題を解決するための手段】本発明はこのような課題を解決するために成されたものである。すなわち、本発明の陰極線管用ガラスパネルは、重量%で、5.7%～6.4%のSiO₂、0.1%～4%のAl₂O₃、5%～10%のNa₂O、5%～10%のK₂O、7%～13%のSrO、7%～11%のBaO、0.1%～2%のTiO₂、0.1%～4%のZrO₂、0.01%～1%のCeO₂、を含有するガラスを化学強化して得られたものである。また、このような陰極線管用ガラスパネルを用いた陰極線管である。

【0019】さらに、陰極線管用ガラスパネルを構成する工程と、陰極線管用ガラスパネルに内部部材取り付け用の治具を取り付けた後、陰極線管用ガラスパネルの化学強化を施す工程とを備える陰極線管の製造方法である。

【0020】このような本発明では、陰極線管用ガラスパネルとして、ブラウンニング対策に優れたものとなるとともに、化学強化によって深い応力歪み層を得て十分な強度をもたせることができるようになる。

【0021】
【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について説明する。本実施形態に係るCRT用ガラスパネルは、主としてCRTの軽量化を図る観点から、厚さを薄くしても所望の特性を確保できる点に特徴がある。

【0022】本実施形態のCRT用ガラスパネルは、重量%で、5.7%～6.4%のSiO₂、0.1%～4%のAl₂O₃、5%～10%のNa₂O、5%～10%のK₂O、7%～13%のSrO、7%～11%のBaO、0.1%～2%のTiO₂、0.1%～4%のZrO₂、0.01%～1%のCeO₂、を含有するガラスを化学強化して得られたものである。また、この化学強化は、

表面をイオン交換することによって行われる。

【0023】次に、本実施形態のCRT用ガラスパネルの特徴について詳細に説明する。本実施形態では、上記のようなガラス組成によってX線吸収係数が 28 cm^{-1} 以上となり、ブラウニングが抑制されたガラスパネルを製造することができる。また、熱膨張係数が従来から使用されているファンネルと等しく、信頼性の高いフリットシールが可能となる。さらに、プレス成形が容易であり、複雑な形状の大型パネルも製造することができる。

【0024】また、本実施形態のCRT用ガラスパネルでは、イオン交換による応力歪み層の厚さが表面から $50\text{ }\mu\text{m}$ を超えて $150\text{ }\mu\text{m}$ 程度まで形成できるので、ガラス表面に傷を受けた場合でも、その傷が応力歪み層を貫通しないようにすることができる。つまり、ガラス表面に受ける傷としては通常大きくても $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、本実施形態のように $50\text{ }\mu\text{m}$ を超える応力歪み層を形成しておくことで、通常の傷であれば応力歪み層を貫通することはない。このため、CRTパネルの耐圧性を低下させずに薄くして軽量化を図ることができるようになる。

【0025】さらに、応力歪み層がイオン交換により形成されているので、ガラスを加熱処理する際、物理強化ガラスのようにガラスの強度が低下しにくい。したがって、フリットシール工程等の熱処理工程を経ても強度低下を起こすことなく、CRT用パネルとして十分な強度を保持できるようになる。これにより、CRT用ガラスパネルの厚さを薄くすることができ、CRT全体の重量を軽量化できるようになる。

【0026】また、本実施形態に係るCRT用ガラスパネルでは、組成の中のアルカリ酸化物のうち、 Na_2O の割合を6.5%未満にしている。これにより、耐失透性や化学的耐久性に優れたガラスを構成でき、しかも熱膨張係数を大きくしすぎないようにすることができる。

【0027】このため、大型CRTパネルのプレス成形が容易となり、またファンネルとの熱膨張係数の整合を図りやすいので接合時の剥離やクラックの発生を抑制できることになる。

【0028】さらに、ナトリウム含有割合を低く抑えてるのでガラス中のナトリウムイオンの移動が抑制され、特にフリットシール面においてナトリウムイオンの拡散に起因する電圧リーク発生を防止できる。しがたって、生産効率よく信頼性、耐久性の優れたCRTを製造できるようになる。

【0029】また、本実施形態のCRT用ガラスパネルは、上記成分の他、 MgO 、 CaO 、 ZnO 、 Sb_2O_3 、 NiO 、 Co_2O_3 よりなる群より選ばれた少なくとも1つの酸化物を含有していてもよい。これらの成分を任意に加えることで、溶融性の向上、X線吸収係数や熱膨張係数、清澄、透過率の調整など、ガラスの製造を容易にしたり、特性を適宜調整することができる。

【0030】また、本実施形態のCRT用ガラスパネルは、曲げ強度として 200 MPa 以上を有するものである。従来のCRT用ガラスパネルの曲げ強度 100 MPa に比べ、 200 MPa 以上にすることでガラスの厚さを約3割薄くすることができる。つまり、CRT用ガラスパネルは、CRTセットとして組み立てた場合、大気圧に耐えうるための厚さ、曲げ強度が必要となる。一般に、CRT用ガラスパネルの厚さと強度（曲げ強度）との間には以下の関係がある。

【0031】 $\text{厚さ} \propto 1/\sqrt{\text{強度}}$

【0032】このため、強度が小さいと厚さが増加して、CRTセットの重量増加につながる。本実施形態のように、CRT用ガラスパネルの曲げ強度を 200 MPa 以上、例えば、 300 MPa にすると、36インチのCRTで従来（曲げ強度 70 MPa の時） 20 mm の厚さが必要であったものが、約 9 mm まで薄くすることができる。このような薄型化により、CRT用ガラスパネルの軽量化、すなわちCRT全体の軽量化を図ることができる。

【0033】また、CRT用ガラスパネルを薄くできることから、パネルとファンネルとをフリットシールガラスにより接着する工程において、パネルに急激な温度差が生じてもパネル内部と表面との温度差が低減され、応力歪みが低減されることになる。その結果、フリットシール工程などでパネルに急激な温度差が生じても破損しにくいパネルを提供できる。つまり、フリットシール工程などにおける従来の加熱スピード、冷却スピードを速くすることができ、CRTの生産性を向上させることができる。

【0034】また、本実施形態のCRT用ガラスパネルは、 $30^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ における熱膨張係数が $9.5 \sim 10.5 \times 10^{-7}/\text{C}$ である。これにより、従来から使用されているファンネルの熱膨張係数と整合させることができ、フリットシールの際、接合部の剥離やクラックの発生を抑制して信頼性の高い接合を行うことができる。さらに、製造工程およびその他の材料、例えばファンネルやネックを変更することなくCRTの軽量化を図ることができる。

【0035】このように、イオン交換によって応力歪み層を形成する化学強化ガラスは、薄板でも高強度が得られる。また、物理強化ガラスに比べて熱処理による強度低下が起こりにくく、フリットシール工程を経ても大きく強度が低下することはない。

【0036】本実施形態のCRT用ガラスパネルは、未強化ガラスに比べて2倍以上の曲げ強度を有している。これによりCRTのパネルを大幅に薄くでき、軽量化を図ることができる。また、同じ強度を得るにもパネルを薄くできるため、耐熱衝撃性に優れ、しかも加熱あるいは冷却速度を速くできることから生産タクトが向上し、コストダウンを図ることができる。

【0037】さらに、本実施形態のCRT用ガラスパネルを適用したCRTでは、ガラスパネルの応力歪み層が表面から $50\text{ }\mu\text{m}$ を超えるため、CRTの外部から衝撃を受けてもその衝撃が応力歪み層を貫通することができず、十分な破損防止効果を得ることができる。

【0038】この破損防止効果を実証する方法として、加傷強度試験がある。加傷強度試験とは、#150のサンドペーパーで被試験物の表面に均一に傷を付け（以下、単に「#150加傷」と言う。）、曲げ強度を測定することによって、ガラスに傷が付いて荷重を受けたときの破壊強度を確認することができる。

【0039】本実施形態のCRT用ガラスパネルは、#150加傷後曲げ強度が100MPa以上であり、これは未強化ガラスの加傷強度に比べて2倍以上の強度に相当する。

【0040】上記のように、本実施形態のCRT用ガラスパネルは応力歪み層の厚さが $50\text{ }\mu\text{m}$ を超えるため、ガラス表面の傷が応力歪み層を貫通しにくく、傷の先端が圧縮応力層の内部に位置する可能性が高い。その圧縮応力のため外部から荷重がかからっても傷が伸展しにくく、高い加傷強度を実現している。

【0041】次に、本実施形態のCRT用ガラスパネルの組成について説明する。SiO₂はガラスの基本成分であり、57%未満では熱膨張係数が大きくなるうえ、化学的耐久性が悪化する。逆に64%を超えると溶融が困難となる。そこで、本実施形態では、SiO₂の含有量を57%～64%にしている。好ましくは60%～62%である。

【0042】Al₂O₃はガラスの耐失透性、化学的耐久性を向上させる成分であるが、0.1%未満ではその効果がなく、逆に4%を超えると熱膨張係数が低下する。そこで、本実施形態では、Al₂O₃の含有量を0.1%～4%にしている。好ましくは1%～2%である。また、Al₂O₃を含有することにより、イオン交換が促進され、より応力歪み層の深さを大きくすることができる。

【0043】Na₂Oはガラスの溶融性と耐ブロウニング性を改善する成分であり、かつガラス表層部でイオン交換処理浴中の主としてKイオンとイオン交換されることにより、ガラスを化学強化するための成分である。Na₂Oが5%未満では溶融性が悪化し、逆に10%を超えると耐失透性と化学的耐久性が低下し、熱膨張係数も大きくなる。そこで、本実施形態ではNa₂Oの含有量を5%～10%にしている。好ましくは6%～8%である。

【0044】K₂Oにガラスの溶融性と耐ブロウニング性を改善する成分である。K₂Oが6%未満では溶融性が悪化し、逆に10%を超えると耐失透性と化学的耐久性が低下する。そこで、本実施形態ではK₂Oの含有量を5%～10%にしている。好ましくは6%～8%であ

る。

【0045】SrOはガラスの溶融性を向上させ、X線吸収係数を高める成分である。SrOが7%未満ではX線吸収係数が小さくなり、逆に13%を超えると液相温度が上昇する。そこで、本実施形態ではSrOの含有量を8%～13%にしている。好ましくは8%～10%である。

【0046】BaOもガラスの溶融性を向上させ、X線吸収係数を高める成分である。BaOが7%未満ではX線吸収係数が小さくなり、逆に11%を超えると液相温度が上昇する。そこで、本実施形態ではBaOの含有量を7%～11%にしている。好ましくは8%～10%である。

【0047】TiO₂はガラスのブロウニングを防止する成分である。0.1%未満では効果がなく、逆に2%を超えると耐失透性が低下する。そこで、本実施形態ではTiO₂の含有量を0.1%～2.0%にしている。好ましくは0.2%～1%である。

【0048】ZrO₂はX線吸収係数を高めるとともにイオン交換を促進し、より深い応力歪み層の形成を可能とする成分である。0.1%未満では効果がなく、逆に4%を超えると耐失透性が低下する。そこで、本実施形態ではZrO₂の含有量を0.1%～4%にしている。好ましくは1%～2%である。

【0049】MgO、CaO、ZnO、Sb₂O₃はガラスの溶融性の向上、X線吸収係数の調整、ガラス粘度の調整、清澄剤として用いられる。MgO、CaO、ZnOは各々3%未満、Sb₂O₃は1%未満が好ましい。また、NiO、Co₂O₃はガラスの透過率を調整するため用いられる。NiOは0.5%未満、Co₂O₃は0.01%未満が好ましい。

【0050】上記組成の中でアルカリ酸化物（Na₂O、K₂O）のうちNa₂Oの割合が65%以上であると、ガラスの耐失透性や化学的耐久性が低下するほか、熱膨張係数が大きくなる。さらにガラス中のナトリウムイオンの移動が起こりやすく、特にフリットシール面においてナトリウム拡散に起因する電圧リークが発生しやすい。そこで、本実施形態ではアルカリ酸化物のうちNa₂Oの割合を65%未満にしている。好ましくは55%未満である。

【0051】ここで、ガラスの熱膨張係数はCRT製造工程、特にフリットシール工程において重要な。現在主流のガラスパネルとファンネルとは熱膨張係数が $9.8 \sim 10.1 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ である。ガラスパネルの熱膨張係数がこの範囲から大きく外れると、現在主流のファンネルの熱膨張係数と整合しないため、パネルとファンネルとのフリットシールにおいて、接合部の剥離やクラックが発生しやすく、信頼性の高いフリットシールが困難となる。そこで、本実施形態では $30^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ における熱膨張係数を $9.5 \sim 10.5 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ にしてい

る。好ましくは $9.8 \sim 10.1 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ である。

【0052】本実施形態のCRT用ガラスパネルにおける製造方法は、例えば以下のような手順が挙げられる。まず、上記のガラス原料を先に説明した組成になるよう秤量し、混合して調合原料とする。これを耐熱坩堝に入れ、 $1400^\circ\text{C} \sim 1500^\circ\text{C}$ 程度の温度で溶融し、攪拌、清澄して均質な溶融ガラスとする。

【0053】次いで、ガラスを成形枠に鋳込み、ガラスブロックを成形する。あるいはCRT形状にプレス成形する。そして、ガラスの徐冷点近くに加熱した炉に移し、室温まで冷却する。徐冷して得られたガラスブロックはスライス、研磨等が施される。

【0054】次に、ガラスパネルの内側面に色選別装置（例えば、アーチチャグリル）を取り付けるためのペルピン（治具）を埋め込む処理を行う。

【0055】その後、ガラスパネルをアルカリ溶融塩中にイオン交換する。アルカリ溶融塩の組成と処理温度、処理時間は、ガラス組成に応じて適宜選択する。所定の時間保持した後、ガラスパネルを取り出し洗浄する。本発明のガラス組成には、硝酸カリウムが好ましく用いられる。好ましい処理温度は $350^\circ\text{C} \sim 550^\circ\text{C}$ である。処理時間は処理温度に依存し、低温であるほど長時間をする。深い応力歪み層を得るために好ましい処理時間は4時間以上、さらに好ましくは10時間以上である。

【0056】このように、イオン交換によって化学強化されるCRT用ガラスパネルでは、予めペルピンを取り付けてから表面の強化を施すことができ、ペルピン取り付け時の加熱で表面の応力歪み層が緩和されてしまうことを防止できるようになる。

【0057】ここで、イオン交換で得られた応力歪み層の厚さは精密歪み計を用いたバビネ補整器法または偏光顕微鏡を用いる方法などで求めることができる。また、偏光顕微鏡を用いる場合は、先ずガラス試料をイオン交換表面に対して略垂直に切断し、その断面が 0.5 mm 以下になるよう薄く研磨する。その後、偏光顕微鏡にて研磨面に垂直に光を入射し、直行ニコルにて観察する。強化ガラスは表面近傍に歪み層が形成されるため、表面から明るさや色の変化している部分の距離を測定することによって応力歪み層の厚さを測定することができる。

【0058】歪みの測定にバビネ補整器法を用いることは、例えばガラス工学ハンドブック（1999年7月5日初版第1刷、編者…山根正之ほか、発行所…朝倉書店）、380頁に記載されている。前記の厚さ 0.5 mm 以下になるよう薄く研磨した試料をバビネ補整器で観察し、基準縞の中央とガラス表面で屈曲している縞の中央とが交差する点の、ガラス表面からの距離を測定することによって応力歪み層の厚さを測定することができる。

【0059】また、化学強化ガラスと物理強化ガラスと

の差異は、ガラスパネル表面近傍に含まれる金属イオンの分布を調べれば分かる。すなわち、よりイオン半径が大きな金属イオン（例えばアルカリ金属イオン）と、よりイオン半径が小さな金属イオン（例えばアルカリ金属イオン）の深さの分布を調べる。

【0060】つまり、（よりイオン半径が大きな金属イオンの密度）／（よりイオン半径が小さな金属イオンの密度）が、ガラスの深層部（例えば、ガラスの厚みの約半分の深さの部分）よりも表面に近い部分の方が大きく、曲げ強度も本実施形態の範囲に入っていれば、イオン交換による化学強化が行われたものであることが分かる。

【0061】次に、本発明のCRT用ガラスパネルにおける実施例および比較例を示す。図1は、実施例1～4および比較例1～2を説明する図である。

【0062】（実施例1～4）酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、塩化物、硫酸塩などの原料を図1に示す実施例1～4の各組成になるように秤量して混合した調合原料を、白金坩堝などの耐熱容器に入れ、 $1300^\circ\text{C} \sim 1500^\circ\text{C}$ に加熱、溶融、攪拌し、均質化、清澄を行った後、鋳型に流し込んだ。得られたガラスブロックから、 $6.5 \times 10 \times 1\text{ mm}$ の両面研磨試料を作製し、イオン交換を行った。イオン交換は KNO_3 を $360^\circ\text{C} \sim 420^\circ\text{C}$ で保持した溶融塩中に、前記ガラス試料を所定時間浸漬した後、取り出して洗浄した。図1に、各実施例の組成と各種測定データを示す。

【0063】ここで、応力歪み層の厚さは、ガラス試料をイオン交換表面に対して略垂直に切断し、その断面を厚さ 0.5 mm 以下になるよう薄く研磨した後、偏光顕微鏡にて研磨面に垂直に偏光を入射し直行ニコルにて観察し、表面からの距離を求めた。

【0064】さらに、測定方法による差がないことを確認する目的で、バビネ補整器法による測定も行った。すなわち、前記の厚さ 0.5 mm 以下になるよう薄く研磨した試料を、バビネ補整器法を用いて歪み層の厚さを測定した。

【0065】図2に実施例1のバビネ補整器法による観察結果を示す。基準縞の中央とガラス表面で屈曲している縞の中央とが交差する点の、ガラス表面からの距離 d を測定した。バビネ補整器法による歪み層の厚さは、偏光顕微鏡法とほぼ同じ結果であった。

【0066】また、X線吸収係数は、作製したガラス試料に波長 0.06 nm のX線を入射し、ガラス反対面から 5.0 mm 離れた位置の透過線量をもとに吸収係数を計算したものである。

【0067】熱膨張係数は、熱機械分析装置（TMA）で測定し、 $30^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ の温度範囲における平均線膨張係数を算出したものである。

【0068】曲げ強度は、JIS-R1601の3点曲げ試験に準じて測定したが、試料形状は前記 $6.5 \times 10 \times 1\text{ mm}$

×1mmで行い、算式で曲げ強度を求めた。また、加傷強度は化学強化後の前記試料の片面を、#150サンドペーパーで均一に傷を付け、その面に引っ張り応力がかかるように荷重をかけながら曲げ強度を測定した。

【0069】耐ブラウニング性は、ガラス試料に21kV、電流密度0.9μAで電子線を120分照射し、波長400nmにおける透過率の変化を照射前後で測定し、次式で求めた値である。

【0070】

耐ブラウニング性=照射前の透過率-照射後の透過率

【0071】実施例1～4のガラス試料は、CRT用ガラスパネルとして求められるX線吸収係数が28cm⁻¹以上、熱膨張係数が98～100×10⁻⁷/℃、ブラウニングによる変色がないという特徴を有しているながら、応力歪み層の厚さが70μm以上、未加傷の曲げ強度が250MPa以上、#150加傷の曲げ強度が100MPa以上という特徴も有している。したがって、このガラスを用いることによって、従来の耐圧性を維持しながらCRT用ガラスパネルを薄くすることが可能となる。

【0072】(比較例1) 比較例1は、特許第2837005号で開示されるものに相当する。図1の比較例1に示す組成となるガラス試料を作製し、イオン交換を行った。イオン交換はNaNO₃(40%)+KNO₃(60%)の混塩を400℃に保持した処理浴中に、前記ガラス試料を4時間浸漬した後、取り出して洗浄した。各種測定方法は上記実施例を同様である。

【0073】比較例1のガラス試料は、応力歪み層の厚さ、曲げ強度はCRT用ガラスパネルとして十分な数値を有しているものの、CRT用ガラスパネルに不可欠なX線吸収係数、耐ブラウニング性を有していない。したがって、比較例1のガラスはCRT用ガラスパネルとして適するものではない。

【0074】(比較例2) 比較例2は、特公平7-42140号公報で開示されるものに相当する。図1の比較例2に示す組成となるガラス試料を作製し、イオン交換を行った。イオン交換はKNO₃を460℃に保持した処理浴中に、前記ガラス試料を1時間浸漬した後、取り出して洗浄した。各種測定方法は上記実施例を同様である。

【0075】比較例2のガラス試料は、CRT用ガラスパネルに必要なX線吸収係数と耐ブラウニング性の特徴を有しているものの、応力歪み層の厚さが薄く、しかも曲げ強度が不十分である。したがって、このガラスを用いてもCRT用ガラスパネルを薄くすることは困難である。

【0076】ここで、本実施例と各比較例との差異を説明する。

【0077】(本実施例と比較例1(特許第2837005号)との差異) 比較例1(特許第2837005号)のガラスは、応力歪み層の厚さおよび曲げ強度はC

RT用ガラスパネルとして十分であるものの、X線吸収係数、耐ブラウニング性を有していない。

【0078】すなわち、SiO₂はガラスの基本成分であり、両者に含有されているが、同時にX線吸収係数を下げる成分でもある。比較例1ではSiO₂を6.2%～7.5%と本実施例より多く含んでおり、X線吸収係数が低い。そのため、CRT用ガラスパネルには適していない。本実施例ではSiO₂の含有量を5.7%～6.4%にすることで十分なX線吸収係数を確保している。

【0079】また、Al₂O₃はガラスの耐失透性、化学的耐久性およびイオン交換の効率を向上させる成分であるが、同時にX線吸収係数を下げる成分でもある。比較例1ではAl₂O₃を5%～15%含有しているのでX線吸収係数が低く、CRT用ガラスパネルには適さない。本実施例では、Al₂O₃を0.1%～4%にすることで高いX線吸収係数を実現している。

【0080】Li₂Oはガラスの溶融性を向上させ、かつガラス表層部でイオン交換処理浴中の主としてNaイオンとイオン交換されることにより、ガラスを化学強化するための成分として比較例1では用いられている。しかし、Li₂Oは著しくX線吸収係数を下げる成分であるため、比較例1ではX線吸収係数が低い。本実施例ではガラスの溶融性向上のため、Li₂OよりX線吸収係数向上効果の大きいK₂Oを含有している。

【0081】Na₂Oはガラスの溶融性を改善する成分であり、かつガラス表層部でイオン交換処理浴中の主としてKイオンとイオン交換されることにより、ガラスを化学強化するための成分であり、両者に含有している。

【0082】K₂Oはガラスの溶融性と耐ブラウニング性を改善する成分である。比較例1ではK₂Oを含まないためブラウニングによるガラスの変色が起こりやすい。一方、K₂Oを5%～10%含む本実施例では、ブラウニングによる変色が起こりにくい。

【0083】SrOはガラスの溶融性を向上させX線吸収係数を高める成分である。本実施例には含まれているが、比較例1には含まれていない。

【0084】BaOもガラスの溶融性を向上させX線吸収係数を高める成分である。本実施例には含まれているが、比較例1には含まれていない。

【0085】TiO₂はガラスのブラウニングを防止する成分である。本実施例には含まれているが、比較例1には含まれていない。

【0086】ZrO₂はガラスの化学的耐久性を向上させるとともにX線吸収係数およびイオン交換の効率を高める成分である。しかし同時にガラスに溶けにくく、しかもガラスの耐失透性を低下させる成分でもある。比較例1では5%～15%含有しているため、失透やとけ残りの問題が生じてしまう。

【0087】MgO、CaO、ZnO、Sb₂O₃は両者とも必須ではないが、ガラスの溶融性の向上、X線吸収

係数の調整、ガラス粘度の調整、清澄剤として用いることができる。

【0088】以上のことから、比較例1のガラス試料は、応力歪み層の厚さ、曲げ強度についてはCRT用ガラスパネルとして十分な数値を有しているものの、CRT用ガラスパネルに不可欠なX線吸収係数、耐ブラウニング性を有しておらず、CRT用ガラスパネルとして適するものではない。

【0089】(本実施例と比較例2(特公平7-42140号公報)との差異)比較例2(特公平7-42140号公報)のガラスは、ガラス母体中のK₂O含有量を減らして原料コストを削減し、溶融性を補うためNa₂Oを多く含有させている。しかし、これによりブラウニングによる変色が大きくなるので表面から2μm～5μmの層をイオン交換によってNa₂OとK₂Oを共存させ、さらに表面に形成した応力歪み層によって電子線の進入を妨げることによって耐ブラウニング性を図るものである。この点、厚い応力歪み層と高い曲げ強度によってCRT用ガラスパネルを薄く、軽くするという本実施例と相違する。

【0090】比較例2では、イオン交換された深さ方向の成分分布に関する記載はあるものの、応力歪み層の厚さに関して記載がない。しかし、「電子線の侵入深さはせいぜい10μmと見ておけば十分」という記載があることから、それ以上の応力歪み層の厚さは必要ないと見える。

【0091】比較例2では、明確なガラス組成の限定はないが、アルカリ酸化物合計量のうち6.5%以上をNa₂Oが占めると記載されている。Na₂Oの割合が多いと溶融性や成形性は向上するものの、ガラスの耐失透性や化学的耐久性が低下するほか、熱膨張係数が大きくなる。特公平7-42140号公報の記載からすると、K₂Oが少なくとも7.5%未満であり、好ましくは3%程度を意図している。

【0092】また、比較例2のガラスは特公平7-42140号公報の実施例試料No.2に記載されているように、ガラス母体自身の耐ブラウニング性が極めて悪い。そのため、比較例2ではブラウニングをガラス裏面のイオン交換層のNa₂OとK₂Oとの割合で防止するようしている。このため、イオン交換の深さが制限さ

れ、応力歪み層の深さを十分に得ることができない。

【0093】さらに、比較例2ではガラス中のナトリウムイオンの移動が起こりやすく、特にフリットシール面においてナトリウム拡散に起因する電圧リークが発生しやすくなる。3000時間以上の耐久性試験にかけたとき、特にこの現象が顕著に現れる。

【0094】以上のことから、比較例2のガラスでは、X線吸収係数および耐ブラウニング性に関してはCRT用として特性を満たしているものの、応力歪み層の深さに関して十分ではない。つまり、応力歪み層の深さが不足しているため、加傷後曲げ強度が小さく、CRTパネルとしての使用に耐え得るものではない。

【0095】本実施例のガラス試料では、Na₂Oが5%～10%、K₂Oが5%～10%であり、ガラス母体自体のブラウニングによる変色が起こりにくく、しかもイオン交換効率の制約を受けないので応力歪み層が厚く、曲げ強度が高いCRT用ガラスパネルを作製できる。したがって、本実施例のガラスパネルを用いれば、薄く軽いCRT用ガラスパネルを提供できることになる。

【0096】

【発明の効果】以上説明したように、本発明のよれば次のような効果がある。すなわち、本発明の陰極線管用パネルによれば、パネルの耐圧性を低下させることなく薄型化を図ることができ、これにより重量を大幅に軽減することができる。しかもフリットシール工程等における熱処理工程でのガラスの耐性を高めて生産性を向上させることができるとなる。また、このような陰極線管用ガラスパネルにより、耐圧性を損なうことなく軽量化された陰極線管を提供することができる。さらに、本発明の陰極線管の製造方法により、熱処理工程を経ても表面の強度を低下させることのない陰極線管を製造することができる。特に本発明は、大型でフラットな陰極線管に適用することで顕著な効果を得ることが可能となる。

【図面の簡単な説明】

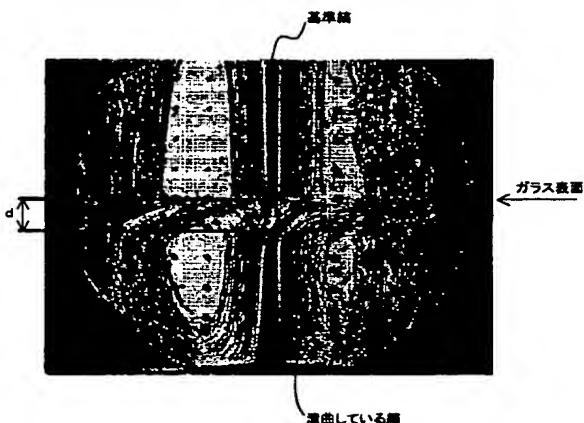
【図1】実施例および比較例を説明する図である。

【図2】バビネ補整器法による観察結果を示す図である。

【図1】

wt%	初期1	初期2	初期3	初期4	中期1	中期2
SiO ₂	60.0	62.0	61.0	60.5	65.0	57.8
Al ₂ O ₃	2.0	2.0	0.6	2.5	15.0	1.0
Li ₂ O	0.0	0.0	0.0	0.0	6.0	0.0
Na ₂ O	7.5	8.0	7.0	8.0	8.3	11.5
K ₂ O	7.0	7.5	8.5	7.0	0.0	3.0
MgO	0.8	0.0	0.3	0.5	0.0	1.0
CaO	2.0	0.0	0.4	0.7	0.0	2.0
SrO	8.8	9.5	10.0	9.0	0.0	6.5
BaO	8.5	7.8	9.0	9.5	0.0	10.0
ZnO	0.0	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0
TiO ₂	0.4	0.5	0.5	0.3	0.0	0.5
ZrO ₂	2.3	1.0	2.0	1.5	5.5	6.0
CeO ₂	0.4	0.3	0.2	0.3	0.0	0.5
Sb ₂ O ₃	0.3	0.4	0.5	0.2	0.2	0.2
合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Na ₂ O/7かが酸化物合量	52%	52%	45%	53%	58%	79%
イオン交換温度(℃)	460	480	460	470	400	460
イオン交換時間(時間)	20	10	16	12	4	1
応力歪み層深さ(μm)	80	70	80	70	200	20
未加熱曲げ強度(MPa)	300	250	280	270	500	130
1150加熱曲げ強度(MPa)	220	160	220	200	310	70
X線吸収係数(cm ⁻¹)	28	28	29	28	13	28
熱膨脹係数(x10 ⁻¹ /℃)	98	100	99	102	90	103
耐ガラス性(%)	<1	<1	<1	<1	>20	3

【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 藤本 文雄
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ
一株式会社内

(72)発明者 岡田 正道
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ
一株式会社内

(72)発明者 蜂谷 洋一
東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホー
ヤ株式会社内

(72)発明者 渡邊 格
東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホー
ヤ株式会社内

F ターム(参考) 4G059 AA07 AC16 AC18 HB03 HB14
HB23
4G062 AA03 BB01 DA06 DB02 DB03
DC01 DD01 DE01 DE02 DF01
EA01 EB03 EC03 ED01 ED02
EE01 EEO2 EF03 EF04 EG03
EG04 FA01 FB02 FB03 FC02
FC03 FD01 FE01 FF01 FG01
FH01 FJ01 FK01 FL02 GA01
GA10 GB01 GC01 GD01 GE01
HH01 HH03 HH05 HH07 HH09
HH11 HH12 HH13 HH15 HH17
HH20 JJ01 JJ03 JJ04 JJ05
JJ07 JJ10 KK01 KK03 KK05
KK07 KK10 MM25 NN30 NN33
NN34
5C012 AA01 BB01
5C032 AA01 BB02 BB04